

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

NEC-5110 ③

(11)Publication number : 2002-252228

(43)Date of publication of application : 06.09.2002

(51)Int.Cl.

H01L 21/316  
C23C 16/42  
H01L 21/3205  
H01L 21/768

(21)Application number : 2001-197279

(71)Applicant : CANON SALES CO INC  
HANDOTAI PROCESS  
KENKYUSHO:KK

(22)Date of filing : 28.06.2001

(72)Inventor : SHIOTANI YOSHIMI  
KOTAKE YUICHIRO  
IKAKURA HIROSHI  
SUZUKI TOMOMI  
MAEDA KAZUO

(30)Priority

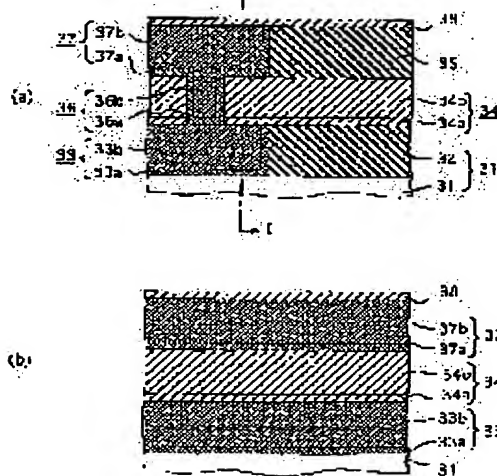
Priority number : 2000384825 Priority date : 19.12.2000 Priority country : JP

## (54) SEMICONDUCTOR DEVICE AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of manufacturing a semiconductor device for forming an insulating film having a low dielectric constant and good adhesion characteristic with a copper wiring.

SOLUTION: The method of manufacturing the semiconductor device, in which film-forming gas is subject to plasma excitation to cause reaction and an insulating film 34 having the low dielectric constant is formed on a film-forming substrate 21. The method comprises: a process of bringing the film-forming gas of a first gas pressure into plasma excitation to cause reaction and forming a low-pressure insulating film 34a, which constitutes the insulating film 34, on the film-forming substrate 21; and a process of bringing the film-forming gas of a second gas pressure higher than the first gas pressure into plasma excitation to cause reaction and forming a high-pressure insulating film 34b, which constitutes the insulating film 34, on the insulating film 34.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-252228

(P2002-252228A)

(43) 公開日 平成14年9月6日 (2002.9.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316	X 4 K 0 3 0
			M 5 F 0 3 3
C 2 3 C 16/42		C 2 3 C 16/42	5 F 0 5 8
H 0 1 L 21/3205		H 0 1 L 21/90	J
21/768		21/88	M
審査請求 有 請求項の数28 O L (全 16 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-197279(P2001-197279)

(22) 出願日 平成13年6月28日 (2001.6.28)

(31) 優先権主張番号 特願2000-384825(P2000-384825)

(32) 優先日 平成12年12月19日 (2000.12.19)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 390002761  
キヤノン販売株式会社  
東京都港区三田3丁目11番28号

(71) 出願人 391007873  
株式会社半導体プロセス研究所  
東京都港区港南2-13-29

(72) 発明者 塩谷 喜美  
東京都港区港南2-13-29 株式会社半導体プロセス研究所内

(74) 代理人 100091672  
弁理士 岡本 啓三

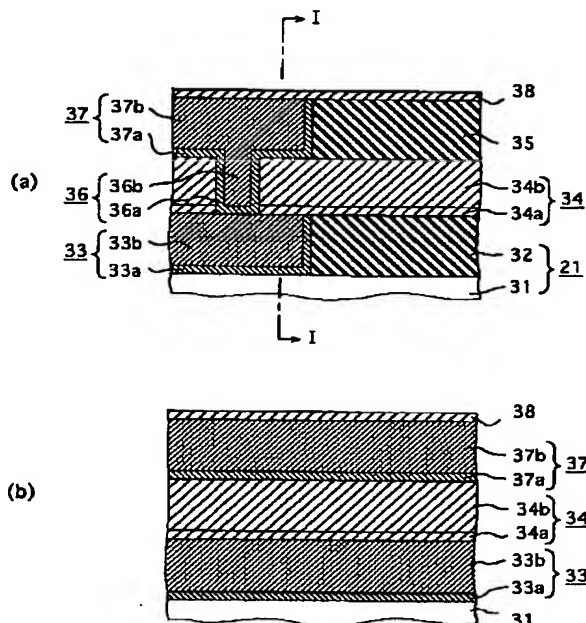
最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 半導体装置及びその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 銅配線との密着性がよい低誘電率を有する絶縁膜を形成する半導体装置の製造方法を提供する。

【解決手段】 成膜ガスをプラズマ励起して反応させ、被成膜基板21上に低誘電率を有する絶縁膜34を形成する半導体装置の製造方法において、第1のガス圧力の成膜ガスをプラズマ励起して反応させ、被成膜基板21上に絶縁膜34を構成する低圧絶縁膜34aを形成する工程と、第1のガス圧力よりも高い第2のガス圧力の成膜ガスをプラズマ励起して反応させ、低圧絶縁膜34a上に絶縁膜34を構成する高圧絶縁膜34bを形成する工程とを有する。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 成膜ガスをプラズマ化して反応させ、基板上に低誘電率を有する絶縁膜を形成する半導体装置の製造方法において、

第 1 のガス圧力の前記成膜ガスをプラズマ化して反応させ、前記基板上に前記絶縁膜を構成する低圧絶縁膜を形成する工程と、

前記第 1 のガス圧力よりも高い第 2 のガス圧力の前記成膜ガスをプラズマ化して反応させ、前記低圧絶縁膜上に前記絶縁膜を構成する高圧絶縁膜を形成する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2】 前記第 1 のガス圧力は 0.1 Torr 以上、1 Torr 未満であり、前記第 2 のガス圧力は 1 Torr 以上、10 Torr 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 3】 前記プラズマ化する手段として前記基板を保持する第 1 の電極と該第 1 の電極と対向する第 2 の電極とからなる平行平板型の電極を用い、かつ前記低圧絶縁膜を形成する工程において、前記第 1 の電極に周波数 100 kHz 以上、1 MHz 未満の低周波電力を印加するか、又は前記第 1 の電極に前記低周波電力を印加し、かつ前記第 2 の電極に 1 MHz 以上の高周波電力を印加し、前記高圧絶縁膜を形成する工程において、前記第 2 の電極に前記高周波電力を印加することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 4】 前記高圧絶縁膜を形成する工程において、前記第 2 の電極に前記高周波電力を印加することに加えて、前記第 1 の電極に前記低周波電力を印加することを特徴とする請求項 3 記載の半導体装置の製造方法。

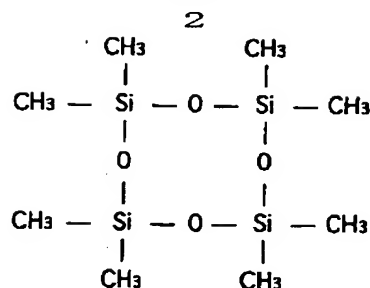
【請求項 5】 前記プラズマ化する手段として前記基板を保持する第 1 の電極と該第 1 の電極と対向する第 2 の電極とからなる平行平板型の電極を用い、かつ前記低圧絶縁膜を形成する工程において、前記第 1 の電極に周波数 100 kHz 以上、1 MHz 未満の低周波電力を印加し、

前記高圧絶縁膜を形成する工程において、前記第 1 の電極に前記低周波電力を印加することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 6】 前記成膜ガスは、シロキサン結合を有するアルキル化合物と、 $N_2O$ 、 $H_2O$  又は  $CO_2$  のうち何れか一の酸素含有ガスとを含むものであることを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 7】 前記シロキサン結合を有するアルキル化合物は、ヘキサメチルジシロキサン (HMDSO:  $(CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_3$ )、オクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTS:  $((CH_3)_2)_4Si_4O_4$ )

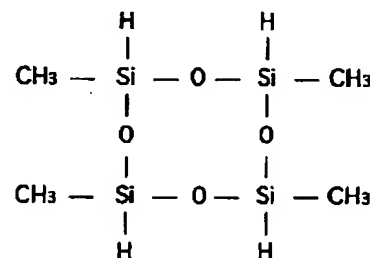
## 【化 1】



）、又はテトラメチルシクロテトラシロキサン (TMC

10 TS:  $(CH_3H)_4Si_4O_4$

## 【化 2】



20 ) のうち何れかであることを特徴とする請求項 6 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 8】 前記成膜ガスは、メチルシラン ( $SiH_n(CH_3)_{4-n}$ :  $n=0, 1, 2, 3$ ) を含むものであることを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 9】 前記メチルシラン ( $SiH_n(CH_3)_{4-n}$ :  $n=0, 1, 2, 3$ ) は、モノメチルシラン ( $SiH_3(CH_3)$ )、ジメチルシラン ( $SiH_2(CH_3)_2$ )、トリメチルシラン ( $SiH(CH_3)_3$ )、又はテトラメチルシラン ( $Si(CH_3)_4$ ) のうち何れかであることを特徴とする請求項 8 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 10】 前記成膜ガスは、メチルシクロヘキサン ( $CH_3C_6H_{11}$ ) 又はシクロヘキサン ( $C_6H_{12}$ ) のうち何れかを含むものであることを特徴とする請求項 1 乃至 9 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 11】 前記成膜ガスは、ベンゼン ( $C_6H_6$ ) を含むものであることを特徴とする請求項 1 乃至 9 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 12】 前記成膜ガスは、メチルアルコール ( $CH_3OH$ ) 又はエチルアルコール ( $C_2H_5OH$ ) を含むものであることを特徴とする請求項 1 乃至 9 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 13】 前記成膜ガスは、アンモニア ( $NH_3$ ) 又は窒素 ( $N_2$ ) のうち何れかを含むものであることを特徴とする請求項 1 乃至 9 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 14】 前記成膜ガスは、ヘリウム (He)、アルゴン (Ar) 又は窒素 ( $N_2$ ) のうち何れかを含むものであることを特徴とする請求項 1 乃至 9 の何れか一に半導体装置の製造方法。

## 3

【請求項 15】 銅膜を主とする配線上に絶縁膜が形成された半導体装置であって、前記絶縁膜は請求項 1 乃至 4、6 乃至 12、又は 14 の何れかに記載の半導体装置の製造方法により成膜した低誘電率を有する絶縁膜であることを特徴とする半導体装置。

【請求項 16】 前記銅膜を主とする配線上に形成された絶縁膜は銅膜を主とする配線により挟まれた層間絶縁膜を構成することを特徴とする請求項 15 記載の半導体装置。

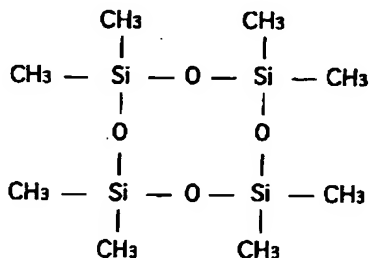
【請求項 17】 銅膜を主とする配線上に該銅膜を主とする配線と接するバリア絶縁膜と、該バリア絶縁膜上の絶縁膜とが少なくとも形成された半導体装置であって、前記バリア絶縁膜は請求項 5、13 乃至 14 の何れかに記載の半導体装置の製造方法により成膜した絶縁膜であることを特徴とする半導体装置。

【請求項 18】 前記銅膜を主とする配線上に形成された該銅膜を主とする配線と接するバリア絶縁膜と該バリア絶縁膜上の絶縁膜とは銅膜を主とする配線により挟まれた層間絶縁膜を構成することを特徴とする請求項 17 記載の半導体装置。

【請求項 19】 成膜ガスをプラズマ化して反応させ、基板上に低誘電率を有する絶縁膜を形成する半導体装置の製造方法において、前記成膜ガスは、シロキサン結合を有するアルキル化合物と、 hidrocarbon (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) と、酸素含有ガスとを含むものであることを特徴とする半導体装置の製造方法。

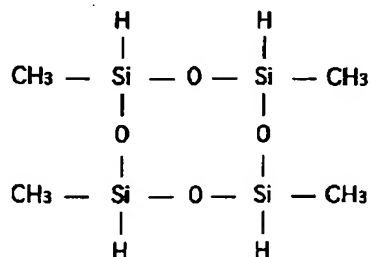
【請求項 20】 前記シロキサン結合を有するアルキル化合物は、ヘキサメチルジシロキサン (HMDSO: (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)、オクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTS: ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>4</sub>

【化 3】



)、又はテトラメチルシクロテトラシロキサン (TMCTS: (CH<sub>3</sub>H)<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>4</sub>

【化 4】



## 4

）のうち何れかであることを特徴とする請求項 19 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 21】 前記 hidrocarbon (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) は、アセチレン (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)、メチルシクロヘキサン (CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)、シクロヘキサン (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) 又はベンゼン (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) のうち何れかであることを特徴とする請求項 19 又は 20 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 22】 前記成膜ガスは、前記シロキサン結合を有するアルキル化合物の代わりに、メチルシラン (SiH<sub>n</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4-n</sub>: n=0, 1, 2, 3) を含むものであることを特徴とする請求項 19 又は 21 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 23】 前記メチルシラン (SiH<sub>n</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4-n</sub>: n=0, 1, 2, 3) は、モノメチルシラン (SiH<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>))、ジメチルシラン (SiH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、トリメチルシラン (SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)、又はテトラメチルシラン (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) のうち何れかであることを特徴とする請求項 22 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 24】 前記成膜ガスは、ヘリウム (He)、アルゴン (Ar) 又は窒素 (N<sub>2</sub>) のうち何れかを含むものであることを特徴とする請求項 19 乃至 22 の何れかに半導体装置の製造方法。

【請求項 25】 銅膜を主とする配線上に絶縁膜が形成された半導体装置であって、前記絶縁膜は請求項 19 乃至 24 の何れかに記載の半導体装置の製造方法により成膜した低誘電率を有する絶縁膜であることを特徴とする半導体装置。

【請求項 26】 前記銅膜を主とする配線上に形成された絶縁膜は銅膜を主とする配線により挟まれた層間絶縁膜を構成することを特徴とする請求項 25 記載の半導体装置。

【請求項 27】 銅膜を主とする配線上に該銅膜を主とする配線と接するバリア絶縁膜と、該バリア絶縁膜上の絶縁膜とが少なくとも形成された半導体装置であって、前記絶縁膜は請求項 19 乃至 24 の何れかに記載の半導体装置の製造方法により成膜した低誘電率を有する絶縁膜であることを特徴とする半導体装置。

【請求項 28】 前記銅膜を主とする配線上に形成された該銅膜を主とする配線と接するバリア絶縁膜と該バリア絶縁膜上の絶縁膜とは銅膜を主とする配線により挟まれた層間絶縁膜を構成することを特徴とする請求項 27 記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体装置及びその製造方法に関し、より詳しくは、銅膜を主とする配線を被覆して低誘電率を有する層間絶縁膜を形成する半導体装置及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体集積回路装置の高集積度

化、高密度化とともに、データ転送速度の高速化が要求されている。このため、RCディレイの小さい低誘電率を有する絶縁膜（以下、低誘電率絶縁膜と称する。）が用いられている。このような低誘電率絶縁膜を形成するため、一つは、トリメチルシラン（ $\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$ ）と $\text{N}_2\text{O}$ を用いたプラズマCVD法が知られている。例えば、M. J. Loboda, J. A. Seifferly, R. F. Schneider, and C. M. Grove, Electrochem. Soc. Fall Meeting Abstracts, p. 344(1998)等に記載されている。また、テトラメチルシラン（ $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ）と $\text{N}_2\text{O}$ を用いたプラズマCVD法は、例えば、J. Shi, M. A-Plano, T. Mountsier, and S. N ag, SEMICON Korea Technical Symposium 2000, p. 279 (2000)等に記載されている。

【0003】その他、フェニールシラン等を用いたプラズマCVD法も知られている。例えば、遠藤和彦、篠田啓介、辰巳徹，第46回春応用物理学会（1999），p. 897、松下信雄，森貞佳紀，内藤雄一，松野下綾，第60回秋応用物理学会（1999），1p-2N-9(1999)、内田恭敬，松澤剛雄，菅野駿，松村正清，第4回春応用物理学会，p. 897(1999)等に記載されている。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの低誘電率絶縁膜は、銅膜を主とする配線との密着強度が比較的弱く、膜硬度が低いため改善が望まれている。本発明は、上記の従来例の問題点に鑑みて創作されたものであり、銅膜を主とする配線との密着性がよく、かつ適度な膜硬度の、低誘電率を有する絶縁膜を形成することができる半導体装置の製造方法及びその方法により作成された半導体装置を提供するものである。

#### 【0005】

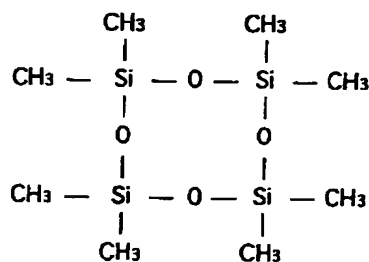
【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、請求項1記載の発明は、半導体装置の製造方法に係り、成膜ガスをプラズマ化して反応させ、基板上に低誘電率を有する絶縁膜を形成する半導体装置の製造方法において、第1のガス圧力の前記成膜ガスをプラズマ化して反応させ、前記基板上に前記絶縁膜を構成する低圧絶縁膜を形成する工程と、前記第1のガス圧力よりも高い第2のガス圧力の前記成膜ガスをプラズマ化して反応させ、前記低圧絶縁膜上に前記絶縁膜を構成する高圧絶縁膜を形成する工程とを有することを特徴とし、請求項2記載の発明は、請求項1記載の半導体装置の製造方法に係り、前記第1のガス圧力は0.1 Torr以上、1 Torr未満であり、前記第2のガス圧力は1 Torr以上、10 Torr以下であることを特徴とし、請求項3記載の発明は、請求項1又は2記載の半導体装置の製造方法に係り、前記プラズマ化する手段として前記基板を保持する第1の電極と該第1の電極と対向する第2の電極とからなる平行平板型の電極を用い、かつ前記低圧絶縁膜を形成する工程において、前記第1の電極に周波数100 kHz以上、1 MHz未満の低周波電力を印加するか、又は前記

第1の電極に前記低周波電力を印加し、かつ前記第2の電極に1 MHz以上の高周波電力を印加し、前記高圧絶縁膜を形成する工程において、前記第2の電極に前記高周波電力を印加することを特徴とし、請求項4記載の発明は、請求項3記載の半導体装置の製造方法に係り、前記高圧絶縁膜を形成する工程において、前記第2の電極に前記高周波電力を印加することに加えて、前記第1の電極に前記低周波電力を印加することを特徴とし、請求項5記載の発明は、請求項1又は2記載の半導体装置の製造方法に係り、前記プラズマ化する手段として前記基板を保持する第1の電極と該第1の電極と対向する第2の電極とからなる平行平板型の電極を用い、かつ前記低圧絶縁膜を形成する工程において、前記第1の電極に周波数100 kHz以上、1 MHz未満の低周波電力を印加し、前記高圧絶縁膜を形成する工程において、前記第1の電極に前記低周波電力を印加することを特徴とし、請求項6記載の発明は、請求項1乃至5の何れかに記載の半導体装置の製造方法に係り、前記成膜ガスは、シロキサン結合を有するアルキル化合物と、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 又は $\text{CO}_2$ のうち何れかの酸素含有ガスを含むものであることを特徴とし、請求項7記載の発明は、請求項6記載の半導体装置の製造方法に係り、前記シロキサン結合を有するアルキル化合物は、ヘキサメチルジシロキサン（ $\text{HMDSO} : (\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ）、オクタメチルシクロテトラシロキサン（ $\text{OMCTS} : ((\text{CH}_3)_2)_4\text{Si}_4\text{O}_4$

#### 【0006】

##### 【化5】

30

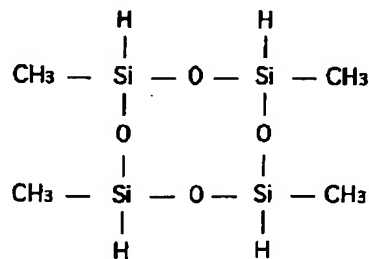


【0007】）、又はテトラメチルシクロテトラシロキサン（ $\text{TMCTS} : (\text{CH}_3)_4\text{Si}_4\text{O}_4$

#### 【0008】

40

##### 【化6】



【0009】）のうち何れかであることを特徴とし、請求項8記載の発明は、請求項1乃至5の何れかに記

載の半導体装置の製造方法に係り、前記成膜ガスは、メチルシラン ( $\text{SiH}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$ :  $n = 0, 1, 2, 3$ ) を含むものであることを特徴とし、請求項 9 記載の発明は、請求項 8 記載の半導体装置の製造方法に係り、前記メチルシラン ( $\text{SiH}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$ :  $n = 0, 1, 2, 3$ ) は、モノメチルシラン ( $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$ )、ジメチルシラン ( $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$ )、トリメチルシラン ( $\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$ )、又はテトラメチルシラン ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ) のうち何れかであることを特徴とし、請求項 10 記載の発明は、請求項 1 乃至 9 の何れかに記載の半導体装置の製造方法に係り、前記成膜ガスは、メチルシクロヘキサン ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_{11}$ ) 又はシクロヘキサン ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) のうち何れかを含むものであることを特徴とし、請求項 11 記載の発明は、請求項 1 乃至 9 の何れかに記載の半導体装置の製造方法に係り、前記成膜ガスは、ベンゼン ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) を含むものであることを特徴とし、請求項 12 記載の発明は、請求項 1 乃至 9 の何れかに記載の半導体装置の製造方法に係り、前記成膜ガスは、メチルアルコール ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) 又はエチルアルコール ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) を含むものであることを特徴とし、請求項 13 記載の発明は、請求項 1 乃至 9 の何れかに記載の半導体装置の製造方法に係り、前記成膜ガスは、アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) 又は窒素 ( $\text{N}_2$ ) のうち何れかを含むものであることを特徴とし、請求項 14 記載の発明は、請求項 1 乃至 9 の何れかに半導体装置の製造方法に係り、前記成膜ガスは、ヘリウム ( $\text{He}$ )、アルゴン ( $\text{Ar}$ ) 又は窒素 ( $\text{N}_2$ ) のうち何れかを含むものであることを特徴としている。

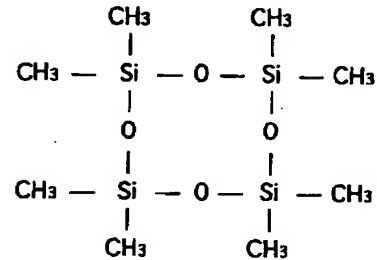
【0010】請求項 15 記載の発明は、半導体装置に係り、銅膜を主とする配線上に絶縁膜が形成された半導体装置であって、前記絶縁膜は請求項 1 乃至 4、6 乃至 12、又は 14 の何れかに記載の半導体装置の製造方法により成膜した低誘電率を有する絶縁膜であることを特徴とし、請求項 16 記載の発明は、請求項 15 記載の半導体装置に係り、前記銅膜を主とする配線上に形成された絶縁膜は銅膜を主とする配線により挟まれた層間絶縁膜を構成することを特徴とし、請求項 17 記載の発明は、半導体装置に係り、銅膜を主とする配線上に該銅膜を主とする配線と接するバリア絶縁膜と、該バリア絶縁膜上の絶縁膜とが少なくとも形成された半導体装置であって、前記バリア絶縁膜は請求項 5、13 乃至 14 の何れかに記載の半導体装置の製造方法により成膜した絶縁膜であることを特徴とし、請求項 18 記載の発明は、前記銅膜を主とする配線上に形成された該銅膜を主とする配線と接するバリア絶縁膜と該バリア絶縁膜上の絶縁膜とは銅膜を主とする配線により挟まれた層間絶縁膜を構成することを特徴としている。

【0011】請求項 19 記載の発明は、半導体装置の製造方法に係り、成膜ガスをプラズマ化して反応させ、基板上に低誘電率を有する絶縁膜を形成する半導体装置の製造方法において、前記成膜ガスは、シロキサン結合を

有するアルキル化合物と、ハイドロカーボン ( $\text{C}_x\text{H}_y$ ) と、酸素含有ガスとを含むものであることを特徴とし、請求項 20 記載の発明は、請求項 19 記載の半導体装置の製造方法に係り、前記シロキサン結合を有するアルキル化合物は、ヘキサメチルジシロキサン (HMDSO:  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )、オクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTS:  $((\text{CH}_3)_2)_4\text{Si}_4\text{O}_4$ )

【0012】

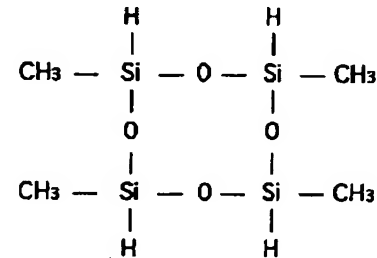
【化 7】



【0013】)、又はテトラメチルシクロテトラシロキサン (TMCTS:  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}_4\text{O}_4$ )

【0014】

【化 8】



【0015】) のうち何れかであることを特徴とし、請求項 21 記載の発明は、請求項 19 又は 20 記載の半導体装置の製造方法に係り、前記ハイドロカーボン ( $\text{C}_x\text{H}_y$ ) は、アセチレン ( $\text{C}_2\text{H}_2$ )、メチルシクロヘキサン ( $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3$ )、シクロヘキサン ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) 又はベンゼン ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) のうち何れかであることを特徴とし、請求項 22 記載の発明は、請求項 19 乃至 21 の何れかに記載の半導体装置の製造方法に係り、前記成膜ガスは、前記シロキサン結合を有するアルキル化合物の代わりに、メチルシラン ( $\text{SiH}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$ :  $n = 0, 1, 2, 3$ ) を含むものであることを特徴とし、請求項 23 記載の発明は、請求項 22 記載の半導体装置の製造方法に係り、前記メチルシラン ( $\text{SiH}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$ :  $n = 0, 1, 2, 3$ ) は、モノメチルシラン ( $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$ )、ジメチルシラン ( $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$ )、トリメチルシラン ( $\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$ )、又はテトラメチルシラン ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ) のうち何れかであることを特徴とし、請求項 24 記載の発明は、請求項 19 乃至 23 の何れかに記載の半導体装置の製造方法に係り、前記成膜ガスは、ヘリウム ( $\text{He}$ )、アルゴン ( $\text{Ar}$ ) 又は窒素 ( $\text{N}_2$ ) のうち何れかを含むものであることを特徴とし、請求項 25 記載の発明は、半導体装置

に係り、銅膜を主とする配線上に絶縁膜が形成された半導体装置であって、前記絶縁膜は請求項 19 乃至 24 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法により成膜した低誘電率を有する絶縁膜であることを特徴とし、請求項 26 記載の発明は、請求項 25 記載の半導体装置に係り、前記銅膜を主とする配線上に形成された絶縁膜は銅膜を主とする配線により挟まれた層間絶縁膜を構成することを特徴とし、請求項 27 記載の発明は、半導体装置に係り、銅膜を主とする配線上に該銅膜を主とする配線と接するバリア絶縁膜と、該バリア絶縁膜上の絶縁膜とが少なくとも形成された半導体装置であって、前記絶縁膜は請求項 19 乃至 24 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法により成膜した低誘電率を有する絶縁膜であることを特徴とし、請求項 28 記載の発明は、請求項 27 記載の半導体装置に係り、前記銅膜を主とする配線上に形成された該銅膜を主とする配線と接するバリア絶縁膜と該バリア絶縁膜上の絶縁膜とは銅膜を主とする配線により挟まれた層間絶縁膜を構成することを特徴としている。

【0016】以下に、上記本発明の構成により奏される作用を説明する。この発明では、成膜ガスのガス圧力を調整して成膜している。即ち、成膜初期には低いガス圧力で成膜し、残りの成膜を高いガス圧力で行なっている。例えば、ガス圧力 1 Torr 未満の成膜ガスをプラズマ化して反応させ、基板上に低圧絶縁膜を形成する工程と、ガス圧力 1 Torr 以上の成膜ガスをプラズマ化して反応させ、低圧絶縁膜上に高圧絶縁膜を形成する工程とを有している。

【0017】本願発明者の実験によれば、図 2 に示すように、基板と絶縁膜との間の剥離強度は成膜ガスのガス圧力に反比例し、特に、ガス圧力が 1 Torr よりも低くなると非常に高くなる。一方、成膜の誘電率は、図 6 に示すように、低いガス圧の成膜では高く、高いガス圧の成膜では低くなる。従って、成膜初期において、低いガス圧の成膜ガスをプラズマ化し、反応させて成膜し、その後高いガス圧の成膜ガスをプラズマ化し、反応させて成膜することにより、密着性が高く、かつ全体として低い誘電率の絶縁膜を形成することができる。実験では Si 基板に成膜しているが、この結果は銅基板に成膜した場合にも同じである。

【0018】特に、銅膜を主とする配線上にバリア絶縁膜を含む絶縁膜を形成する際に、バリア絶縁膜をこの発明の半導体装置の製造方法により成膜する。即ち、初期成膜を低圧絶縁膜として形成し、残りを高圧絶縁膜として形成する。プラズマ化のための電力の周波数は低圧絶縁膜も高圧絶縁膜もともに低周波数とする。低周波数の電力による成膜はもともと密着力は大きい、成膜初期に低いガス圧の成膜ガスをを用いて成膜することで、密着強度が増す。

【0019】さらに、バリア絶縁膜の成膜ガスとして、

アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) 又は窒素 ( $\text{N}_2$ ) 等の窒素含有ガスを用いることによりバリア性を向上させることができる。或いは、ヘリウム ( $\text{He}$ )、アルゴン ( $\text{Ar}$ ) 又は窒素 ( $\text{N}_2$ ) 等の不活性ガスを用いることで、成膜の密着力を低下させることなく成膜ガスを希釈することができる。

【0020】上記では、低誘電率を有する主絶縁膜の他に、主絶縁膜の下地のバリア絶縁膜を形成する方法に適用があるが、低誘電率を有する主絶縁膜を形成するだけの目的では、成膜中にガス圧力を変えなくてもよく、シロキサン結合を有するアルキル化合物と、アセチレン ( $\text{C}_2\text{H}_2$ )、メチルシクロヘキサン ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_{11}$ ) 又はシクロヘキサン ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) のうち何れか一と、酸素含有ガスとを含む成膜ガス、又はシロキサン結合を有するアルキル化合物と、ベンゼン ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) と、酸素含有ガスと、不活性ガスとを含む成膜ガスをを用いて、同一のガス圧力を保持したまま、所望の主絶縁膜を成膜することができる。

【0021】成膜ガスとして、シロキサン結合を有するアルキル化合物の代わりに、メチルシラン ( $\text{SiH}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$ :  $n=0, 1, 2, 3$ ) を含むものを用いてもよい。

#### 【0022】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明する。

(第 1 の実施の形態) 図 1 は、本発明の実施の形態に係る半導体装置の製造方法に用いられる平行平板型のプラズマ成膜装置 101 の構成を示す側面図である。

【0023】このプラズマ成膜装置 101 は、プラズマガスにより被成膜基板 21 上に絶縁膜を形成する場所である成膜部 101A と、成膜ガスを構成する複数のガスの供給源を有する成膜ガス供給部 101B とから構成されている。成膜部 101A は、図 1 に示すように、減圧可能なチャンバ 1 を備え、チャンバ 1 は排気配管 4 を通して排気装置 6 と接続されている。排気配管 4 の途中にはチャンバ 1 と排気装置 6 の間の導通/非導通を制御する開閉バルブ 5 が設けられている。チャンバ 1 にはチャンバ 1 内の圧力を監視する不図示の真空計などの圧力計測手段が設けられている。

【0024】チャンバ 1 内には対向する一対の上部電極 (第 2 の電極) 2 と下部電極 (第 1 の電極) 3 とが備えられ、上部電極 2 に周波数 13.56 MHz の高周波電力を供給する高周波電力供給電源 (RF 電源) 7 が接続され、下部電極 3 に周波数 380 kHz の低周波電力を供給する低周波電力供給電源 8 が接続されている。これらの電源 7、8 から上部電極 2 及び下部電極 3 に電力を供給して、成膜ガスをプラズマ化する。上部電極 2、下部電極 3 及び電源 7、8 が成膜ガスをプラズマ化するプラズマ生成手段を構成する。

【0025】上部電極 2 は成膜ガスの分散具を兼ねている。上部電極 2 には複数の貫通孔が形成され、下部電極



3との対向面における貫通孔の開口部が成膜ガスの放出口（導入口）となる。この成膜ガス等の放出口は成膜ガス供給部101Bと配管9aで接続されている。また、場合により、上部電極2には図示しないヒータが備えられることもある。成膜中に上部電極2を温度凡そ100乃至200℃程度に加熱することにより、成膜ガス等の反応生成物からなるパーティクルが上部電極2に付着するのを防止するためである。

【0026】下部電極3は被成膜基板21の保持台を兼ね、また、保持台上の被成膜基板21を加熱するヒータ12を備えている。成膜ガス供給部101Bには、シロキサン結合を有するアルキル化合物の供給源と、メチルシラン ( $\text{SiH}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$ :  $n=0, 1, 2, 3$ ) の供給源と、アセチレン ( $\text{C}_2\text{H}_2$ )、シクロヘキサン ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ )、メチルシクロヘキサン ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_{11}$ ) のうち何れか一の供給源と、ベンゼン ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) の供給源と、メチルアルコール ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) 又はエチルアルコール ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) のうち何れか一の供給源と、酸素含有ガスの供給源と、アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) の供給源と、希釈ガスの供給源と、窒素 ( $\text{N}_2$ ) の供給源とが設けられている。

【0027】これらのガスは適宜分岐配管9b乃至9j及びこれらすべての分岐配管9b乃至9jが接続された配管9aを通して成膜部101Aのチャンバ1内に供給される。分岐配管9b乃至9jの途中に流量調整手段11a乃至11iや、分岐配管9b乃至9jの導通/非導通を制御する開閉手段10b乃至10n、10p乃至10tが設置され、配管9aの途中に配管9aの開鎖/導通を行う開閉手段10aが設置されている。

【0028】また、 $\text{N}_2$ ガスを流通させて分岐配管9b乃至9e、9g、9h内の残留ガスをバージするため、 $\text{N}_2$ ガスの供給源と接続された分岐配管9jとその他の分岐配管9b乃至9e、9g、9hの間の導通/非導通を制御する開閉手段10u乃至10zが設置されている。なお、 $\text{N}_2$ ガスは分岐配管9b乃至9e、9g、9h内のほかに、配管9a内及びチャンバ1内の残留ガスをバージする。他に、希釈ガスとして用いることもある。

【0029】以上のような成膜装置101によれば、シロキサンの供給源と、酸素含有ガスの供給源と、不活性ガスの供給源とを備え、さらに成膜ガスをプラズマ化するプラズマ生成手段2、3、7、8を備えている。これにより、下記の実施の形態に示すように、プラズマCVD法により低い誘電率を有する絶縁膜であって、かつ銅膜を主とする配線と密着強度の高い絶縁膜を形成することができる。

【0030】そして、プラズマ生成手段として、例えば平行平板型の上部電極2及び下部電極3によりプラズマを生成する手段があり、上部電極2及び下部電極3にそれぞれ高低2つの周波数の電力を供給する電源7、8が接続されている。従って、これら高低2つの周波数の電

力をそれぞれ各電極2、3に印加してプラズマを生成することができる。特に、このようにして生成した絶縁膜は緻密であり、かつ $\text{CH}_3$ を含むため、低誘電率を有する。

【0031】上部電極2及び下部電極3への電力印加の好ましい組み合わせは、以下の通りである。第1に、低圧絶縁膜を形成する工程において、下部電極3に周波数100kHz以上、1MHz未満の低周波電力を印加するか、又は下部電極3に低周波電力を印加し、かつ上部電極2に1MHz以上の高周波電力を印加し、高圧絶縁膜を形成する工程において、上部電極2に高周波電力を印加する。

【0032】第2に、第1の高圧絶縁膜を形成する工程において、上部電極2に高周波電力を印加することに加えて、下部電極3に低周波電力を印加する。第3に、特に、バリア絶縁膜を含む絶縁膜におけるバリア絶縁膜を成膜するためにこの発明の製造方法を用い、低圧絶縁膜を形成する工程において、下部電極3に周波数100kHz以上、1MHz未満の低周波電力を印加し、高圧絶縁膜を形成する工程において、下部電極3に低周波電力を印加する。このとき、上部電極2に高周波電力を加えてもよい。

【0033】次に、本発明が適用される成膜ガスであるシロキサン結合を有するアルキル化合物、メチルシラン、ハイドロカーボン、酸素含有ガス、及び希釈ガスについては、代表例として以下に示すものを用いることができる。

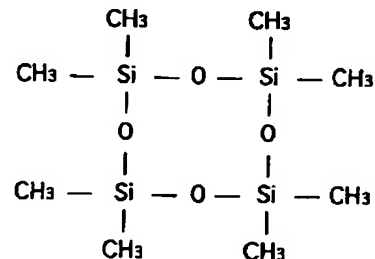
(i) シロキサン結合を有するアルキル化合物

ヘキサメチルジシロキサン (HMDSO:  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$ )

オクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTS:  $((\text{CH}_3)_2)_4\text{Si}_4\text{O}_4$ )

【0034】

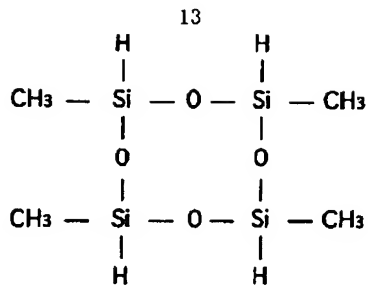
【化9】



【0035】)、テトラメチルシクロテトラシロキサン (TMCTS:  $(\text{CH}_3\text{H})_4\text{Si}_4\text{O}_4$ )

【0036】

【化10】



## 【0037】)

(ii) メチルシラン ( $\text{SiH}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$ :  $n=0, 1, 2, 3$ )

モノメチルシラン ( $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$ )

ジメチルシラン ( $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$ )

トリメチルシラン ( $\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$ )

テトラメチルシラン ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ )

(iii) ハイドロカーボン ( $\text{C}_x\text{H}_y$ )

アセチレン ( $\text{C}_2\text{H}_2$ )

メチルシクロヘキサン ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_{11}$ )

シクロヘキサン ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ )

ベンゼン ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )

(iv) 酸素含有ガス

一酸化窒素 ( $\text{N}_2\text{O}$ )

水 ( $\text{H}_2\text{O}$ )

炭酸ガス ( $\text{CO}_2$ )

(v) 希釈ガス

ヘリウム ( $\text{He}$ )

アルゴン ( $\text{Ar}$ )

窒素 ( $\text{N}_2$ )

次に、本願発明者の行なった実験について説明する。

【0038】以下の成膜条件により、プラズマ励起 CVD 法 (PECVD 法) により Si 基板上にシリコン酸化膜を図 7 の成膜手順により成膜した。シロキサン結合を有するアルキル化合物として HMDSO を使い、酸素含有ガスとして  $\text{N}_2\text{O}$  を使い、希釈ガスとして  $\text{He}$  を用いた。なお、成膜においては、図 7 に示すように、ガス導入から成膜開始 (プラズマ励起) までのチャンバ内のガスの置換に必要な時間 (安定化期間) を 1 分 30 秒間とり、上部電極 2 への反応生成物の付着を防止するため上部電極 2 を  $100^\circ\text{C}$  で加熱している。

## 【0039】成膜条件

成膜ガス

HMDSO 流量: 50 SCCM

$\text{N}_2\text{O}$  流量: 200 SCCM

$\text{He}$  流量: 400 SCCM

ガス圧力 (パラメータ): 0.75 乃至 1.75 Torr

プラズマ励起条件

下部電極 (第 1 の電極)

低周波電力 (周波数 380 kHz) (パラメータ): 0

乃至 100 W

上部電極 (第 2 の電極)

14

高周波電力 (周波数 13.56 MHz): 250 W

基板加熱条件:  $375^\circ\text{C}$

(a) 成膜ガスのガス圧力と剥離強度の関係

図 2 は、成膜ガスのガス圧力と Si 基板上に形成した成膜の剥離強度の関係を示す図である。縦軸は線形目盛りで表した成膜の剥離強度 (g 重) を示し、横軸は線形目盛りで表した成膜ガスのガス圧力 (Torr) を示す。

【0040】調査用絶縁膜は、上記成膜条件のパラメータのうち、下部電極 3 への低周波電力の印加を行わず、成膜ガスのガス圧力 0.9、1.5 Torr の 2 条件で Si 基板上に成膜した。また、剥離強度は島津製作所製の測定器 (シマズ走査型スクラッチテスト SST101) を用いて測定した。図 2 によれば、ガス圧力 1.5 Torr のとき、5 乃至 6 程度であった剥離強度がガス圧力 0.9 Torr のとき、1.5 乃至 1.6 と 3 倍程度に大幅に改善された。

【0041】なお、上記調査では、被成膜基板として Si 基板を用い、Si 基板に対する剥離強度を調査しているが、銅基板に対する剥離強度も同じ傾向があると考えられる。

(b) 被成膜基板バイアスの低周波電力と剥離強度の関係

図 3 は、プラズマ励起条件の下部電極 3 に印加した低周波電力と Si 基板上に形成した成膜の剥離強度の関係を示す図である。縦軸は線形目盛りで表した成膜の剥離強度 (g 重) を示し、横軸は線形目盛りで表した低周波電力 (W) を示す。

【0042】調査用絶縁膜は、上記成膜条件のパラメータのうち、成膜ガスのガス圧力 1.5 Torr とし、低周波電力 0、10、30、50、75、100 W の 6 条件で成膜した。測定装置は (a) と同じものを用いた。図 3 によれば、低周波電力が 30 W 以下で、0 W のときの凡そ 6 から、30 W のときの凡そ 3.3 のように、電力の増加とともに剥離強度が低下した。低周波電力が 30 W よりも大きくなると、剥離強度はあまり低下せず、3 前後に落ち着いた。

【0043】(c) 成膜ガスのガス圧力と膜硬度の関係 図 4 は、成膜ガスのガス圧力と Si 基板上に形成した成膜の膜硬度及びヤング率 (Young's Modulus) の関係を示す図である。縦軸の左側は線形目盛りで表した成膜の膜硬度を示し、同じく右側は線形目盛りで表した成膜のヤング率 (GPa) を示し、横軸は線形目盛りで表した成膜ガスのガス圧力 (Torr) を示す。

【0044】調査用絶縁膜は、上記成膜条件のパラメータのうち、下部電極 3 への低周波電力の印加を行わず、成膜ガスのガス圧力 0.7、0.9、1.1、1.3、1.5、1.7 Torr の 6 条件で作成した。膜硬度、ヤング率 (Young's Modulus) は、島津製作所製の測定器 (シマズダイナミック超微小硬度計 DUH-W201.5) を用いて測定した。

【0045】図4によれば、ガス圧力0.7 Torrから1.3 Torrまで、ガス圧力の増加とともに、膜硬度は低下する。ガス圧力0.7 Torrのとき230程度で、ガス圧力1.3 Torrのとき70乃至80程度であった。ガス圧力がこれより大きくなると膜硬度は50前後に落ち着き、あまり変化しなくなった。ヤング率 (Young's Modulus) も膜硬度とほぼ同じ傾向を示した。ガス圧力0.7 Torrのとき40 GP程度で、ガス圧力1.3 Torrのとき10程度であった。ガス圧力がこれより大きくなるとヤング率は10 GP前後に落ち着いた。

【0046】(d) 被成膜基板バイアスの低周波電力と膜硬度の関係

図5は、被成膜基板への直流バイアス電圧を形成する下部電極3に印加した低周波電力とSi基板上に形成した成膜の膜硬度及びヤング率の関係を示す図である。縦軸の左側は線形目盛りで表した膜硬度を示し、同じく右側は線形目盛りで表した成膜のヤング率 (GP) を示し、横軸は線形目盛りで表した低周波電力 (W) を示す。

【0047】調査用絶縁膜は、上記成膜条件のパラメータのうち、成膜ガスのガス圧力1.5 Torrとし、低周波電力0, 10, 30, 50, 75, 100 Wの6条件で成膜した。測定装置は(c)と同じものを用いた。図5によれば、低周波電力0から75 Wまでは、低周波電力の増加とともに、膜硬度も高くなっていく。低周波電力がそれ以上増加すると、膜硬度は漸増する。膜硬度は、低周波電力を印加しないとき約50、75 Wのとき約290、100 Wのとき約300であった。

【0048】ヤング率も膜硬度と同様な傾向を示し、低周波電力を印加しないとき約8、75 Wのとき約47、100 Wのとき約50であった。

(e) 被成膜基板バイアスの低周波電力と成膜の比誘電率の関係

図6は、被成膜基板への直流バイアス電圧を形成する下部電極3に印加した低周波電力とSi基板上に形成した成膜の比誘電率の関係を示す図である。縦軸は線形目盛りで表した成膜の比誘電率を示し、横軸は線形目盛りで表した低周波電力 (W) を示す。

【0049】調査用絶縁膜は、上記成膜条件のパラメータのうち、成膜ガスのガス圧力0.9, 1.2, 1.5 Torrの3条件で、かつ低周波電力0, 10, 20, 50, 75, 100 Wの6条件で成膜した。比誘電率は直流バイアスに周波数1 MHzの信号を重畳したC-V測定法により測定した。なお、図中、ガス圧1.5 Torrの場合、調査点付近の数字は膜硬度を示す。

【0050】図6によれば、ガス圧力0.9 Torrの場合、低周波電力0から20 Wまでは比誘電率は2.9から4.3くらいまで急激に増加し、それ以上の低周波電力では漸減している。ガス圧力1.2 Torrの場合、低周波電力0から20 Wまでは比誘電率は2.7から3.9くらいまで急激に増加し、それ以上は漸増し、100 W

で4.8程度になっている。ガス圧力1.5 Torrの場合も、ガス圧力1.2 Torrの場合と同じように、低周波電力0から20 Wまでは比誘電率は2.7から3.6くらいまで急激に増加し、それ以上の低周波電力では漸増し、100 Wで4.1程度になっている。

【0051】以上のように、第1の実施の形態によれば、成膜ガス圧力に関しては、低い方が、剥離強度が大きいが、比誘電率は高くなることが分かった。特に、1 Torr以下で剥離強度が大きく、1 Torr以上で比誘電率が小さい。また、低周波電力に関しては、小さい方が、剥離強度が大きく、かつ比誘電率が低くなることが分かった。

【0052】従って、低誘電率を有する絶縁膜を銅膜を主とする配線の間の層間絶縁膜として形成する場合、成膜初期は、比誘電率を多少犠牲にして、ガス圧を、例えば1 Torr未満と低くし、かつ低周波電力を小さくして剥離強度を大きくし、残りの成膜をガス圧を、例えば1 Torr以上と高くして行い、膜全体の比誘電率を低くすることが望ましい。

【0053】また、銅膜を主とする配線と接するバリア絶縁膜として形成する場合は、ガス圧力の調整は低圧絶縁膜と高圧絶縁膜とで層間絶縁膜と同様に行なうが、プラズマ励起のための電力の周波数の調整は行わず、低圧絶縁膜も高圧絶縁膜もともに低周波数とする。即ち、成膜初期は、比誘電率を多少犠牲にして、ガス圧を、例えば1 Torr未満と低くし、かつ低周波電力を小さくして剥離強度を大きくし、残りの成膜をガス圧を、例えば1 Torr以上と高くして行い、膜全体の比誘電率を低くすることが望ましい。

【0054】なお、成膜初期においてガス圧を1 Torr未満が好ましいが、ガス圧が0.1 Torrより小さいと、成膜レートが遅く実用的でない。また、残りの成膜においてガス圧を1 Torr以上が好ましいが、放電の関係で最大10 Torrとすることが実用的である。

(第2の実施の形態) 次に、図8(a)、(b)を参照して、本発明の第2の実施の形態に係る半導体装置及びその製造方法を説明する。

【0055】図8(a)は、本発明の第2の実施の形態に係る半導体装置の製造方法により作成された半導体装置を示す断面図である。同図(b)は同図(a)のI-I線断面図である。下部配線33が埋め込まれた下部配線埋込絶縁膜32と上部配線37が埋め込まれた上部配線埋込絶縁膜35との間に挟まれた配線層間絶縁膜34の成膜ガスとしてHMD SO + N<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>eを用いている。

【0056】まず、図8(a)に示すように、基板(被成膜基板)31上に、膜厚約1 μmのSiO<sub>2</sub>膜又はSiOCH膜からなる配線埋込絶縁膜32を形成する。なお、SiOCH膜は膜中にSi, O, C, Hを含む絶縁膜である。続いて、配線埋込絶縁膜32をエッチングし

て配線溝を形成した後、配線溝の内面に銅拡散防止膜としてTaN膜33aを形成する。次いで、TaN膜33a表面に図示しない銅シード層をスパッタ法により形成した後、メッキ法により銅膜を埋め込む。CMP法(Chemical Mechanical Polishing 法)により、配線溝から突出した銅膜及びTaN膜33aを研磨して表面を平坦化する。これにより、銅膜を主とする配線33b及びTaN膜33aからなる下部配線が形成される。

【0057】次に、HMDSO+N<sub>2</sub>O+Heを用いたプラズマCVD法により膜厚数10nmのPE-CVD SiOCH膜からなる配線層間絶縁膜34を形成する。以下にその詳細を説明する。即ち、配線層間絶縁膜34を形成するには、まず、被成膜基板21を成膜装置101のチャンバ1内に導入し、基板保持具3に保持する。続いて、被成膜基板21を加熱し、温度375℃に保持する。HMDSOを流量50sccmで、N<sub>2</sub>Oガスを流量200sccmで、Heガスを流量400sccmで、図1に示すプラズマ成膜装置101のチャンバ1内に導入し、圧力を0.7Torrに保持する。次いで、下部電極3に周波数380kHzの低周波電力100乃至150Wを印加し、上部電極2に周波数13.56MHzの高周波電力250W(0.3W/cm<sup>2</sup>に相当)を印加する。

【0058】これにより、HMDSOとN<sub>2</sub>OとHeがプラズマ化する。この状態を40秒間保持して、膜厚凡そ100nmのPE-CVD SiOC膜からなる低圧絶縁膜34aを形成する。なお、SiOC膜は膜中にSi, O, Cを含む絶縁膜である。引き続き、同じ反応ガスの組み合わせを用い、かつ同じ流量を保持し、ガス圧力を1.5Torrに調整し、同じプラズマ励起条件で成膜する。膜厚約500nmのPE-CVD SiOCH膜からなる高圧絶縁膜34bが形成される。

【0059】以上により、低圧絶縁膜34aと高圧絶縁膜34bからなる配線層間絶縁膜34が形成される。次いで、配線層間絶縁膜34上にSiO<sub>2</sub>膜又はSiOCH膜32を形成したときと同じ方法により膜厚約1μmのSiO<sub>2</sub>膜又はSiOCH膜からなる配線埋込絶縁膜35を形成する。

【0060】次に、よく知られたデュアルダマシン法により銅膜を主とする接続導体36と上部配線37を形成する。なお、図中、符号36a、37aはTaN膜であり、符号36b、37bは銅膜である。次に、全面にバリア絶縁膜38を形成する。これにより、半導体装置が完成する。

【0061】以上のように、この第2の実施の形態によれば、下部配線33が埋め込まれた下部配線埋込絶縁膜32と上部配線37が埋め込まれた上部配線埋込絶縁膜35の間に配線層間絶縁膜34を挟んでなる半導体装置の製造方法において、成膜ガスのガス圧力を1Torr未満で初期成膜し、同じく1Torr以上で残りをプラズマ励起CVD法により配線層間絶縁膜34を形成している。

【0062】これにより、銅膜33bに対して密着性が高く、かつ全体として3以下の低比誘電率を有する層間絶縁膜34を形成することができる。以上、第2の実施の形態によりこの発明を詳細に説明したが、この発明の範囲は上記実施の形態に具体的に示した例に限られるものではなく、この発明の要旨を逸脱しない範囲の上記実施の形態の変更はこの発明の範囲に含まれる。

【0063】第2の実施の形態で用いたHMDSOの代わりに、第1の実施の形態で記載した他のシロキサン結合を有するアルキル化合物の代わりに、メチルシラン(SiH<sub>n</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4-n</sub>: n=0, 1, 2, 3)を用いることができる。メチルシランの種類は第1の実施の形態に示したので、ここでは省略する。また、成膜ガスは、アセチレン(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)、メチルシクロヘキサン(CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)又はシクロヘキサン(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>)のうち何れか一を含むものでもよい。膜の多孔性が増加し、誘電率を更に低下させることができる。

【0064】また、成膜ガスは、ベンゼン(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)を含むものでもよい。また、成膜ガスは、メチルアルコール(CH<sub>3</sub>OH)又はエチルアルコール(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)を含むものでもよい。また、成膜ガスは、ヘリウム(He)の代わりに、アルゴン(Ar)又は窒素(N<sub>2</sub>)のうち何れか一を含む不活性ガスを加えてもよい。

【0065】また、バリア絶縁膜38を下記第3の実施の形態のバリア絶縁膜39aと同じ成膜方法により成膜してもよい。

(第3の実施の形態) 図9(a)は、第3の実施の形態である半導体装置の製造方法について示す断面図である。図9(b)は、図9(a)のII-II線に沿う断面図である。

【0066】図8(a)、(b)と異なるところは、バリア絶縁膜39a、39cを含む層間絶縁膜39のうち、銅膜を主とする配線と接するバリア絶縁膜39aにこの発明の製造方法を適用している点である。以下に、第3の実施の形態である半導体装置の製造方法について説明する。なお、図9(a)、(b)中、図8(a)、(b)中の符号と同じ符号で示すものは図8(a)、(b)中のものと同じものを示すので、説明を省略する。

【0067】まず、第2の実施の形態と同様な方法で、基板(被成膜基板)31上に、膜厚約1μmのSiO<sub>2</sub>膜又はSiOCH膜からなる配線埋込絶縁膜32と、配線埋込絶縁膜32の配線溝に銅膜を主とする配線33b及びTaN膜33aからなる下部配線とを形成する。次いで、配線層間絶縁膜39のうち銅膜と接するバリア絶縁膜39aをHMDSO+N<sub>2</sub>O+NH<sub>3</sub>の成膜ガスを用いたプラズマCVD法により形成する。以下にその詳細を説明する。

【0068】即ち、バリア絶縁膜39aを形成するには、まず、被成膜基板21を成膜装置101のチャンバ

1内に導入し、基板保持具3に保持する。続いて、被成膜基板21を加熱し、温度375℃に保持する。HMD SOを流量凡そ50 sccmで、N<sub>2</sub>Oを流量凡そ200 sccmで、NH<sub>3</sub>ガスを流量凡そ50 sccmで、図1に示すプラズマ成膜装置101のチャンバ1内に導入し、圧力を0.7 Torrに保持する。なお、上記成膜ガスにHeガスを加えてもよく、この場合、流量約400 sccmとするとよい。

【0069】次いで、下部電極3に周波数380 kHzの低周波電力約150 Wを印加する。上部電極2には高周波電力を印加しない。これにより、HMD SOとN<sub>2</sub>OとNH<sub>3</sub>とがプラズマ化する。この状態を5秒間保持して、膜厚10 nmのPE-CVD SiO<sub>2</sub>膜からなる低圧絶縁膜39aaを形成する。

【0070】引き続き、同じ反応ガスの組み合わせを用い、かつ同じ流量を保持し、ガス圧力を1.5 Torrに調整し、同じプラズマ励起条件で成膜する。膜厚約90 nmのPE-CVD SiOCN膜からなる高圧絶縁膜39abが形成される。以上により、低圧絶縁膜39aaと高圧絶縁膜39abからなるバリア絶縁膜39aが形成される。

【0071】次いで、通常の良く知られた低誘電率を有する絶縁膜の形成方法により、バリア絶縁膜39a上に低誘電率を有する主絶縁膜39b及びバリア絶縁膜39cを順次形成し、配線層間絶縁膜39を形成する。次に、第2の実施の形態と同様にして、配線層間絶縁膜39上に配線埋込絶縁膜35と、接続導体36と、上部配線37と、バリア絶縁膜38とを順次形成する。

【0072】以上のように、この実施の形態によれば、銅膜を主とする配線上にバリア絶縁膜39a、39cを含む層間絶縁膜39を形成する際に、バリア絶縁膜39aを形成するため、初期成膜を低圧絶縁膜39aaとして形成し、残りを高圧絶縁膜39abとして形成し、低圧絶縁膜39aaも高圧絶縁膜39abとともに、低周波電力を用いて成膜ガスをプラズマ化している。

【0073】低周波数の電力による成膜はもともと密着力は大きい、成膜初期に低いガス圧の成膜ガスを用いて成膜することで、密着強度をさらに向上させることができる。以上、第3の実施の形態によりこの発明を詳細に説明したが、この発明の範囲は上記実施の形態に具体的に示した例に限られるものではなく、この発明の要旨を逸脱しない範囲の上記実施の形態の変更はこの発明の範囲に含まれる。

【0074】第3の実施の形態で用いたHMD SOの代わりに、第1の実施の形態で記載した他のシロキサン結合を有するアルキル化合物でもよいし、メチルシラン

(SiH<sub>n</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4-n</sub>; n = 0, 1, 2, 3)を用いることができる。メチルシランの種類は第1の実施の形態に示したので、ここでは省略する。また、成膜ガスは、アンモニア(NH<sub>3</sub>)又は窒素(N<sub>2</sub>)のうち何れかを含む窒素含有ガスでもよい。

【0075】また、成膜ガスは、ヘリウム(He)、アルゴン(Ar)又は窒素(N<sub>2</sub>)のうち何れかを含む不活性ガスでもよい。これにより、成膜の所謂白濁を防止することができる。また、層間絶縁膜39のうち、絶縁膜39bは第2の実施の形態の絶縁膜34bの成膜方法により形成してもよい。また、層間絶縁膜39のうち、バリア絶縁膜39cをバリア絶縁膜39aと同じ成膜方法により形成してもよい。但し、上部配線37と接する側を低圧絶縁膜とする。またバリア絶縁膜38をバリア絶縁膜39aと同じ成膜方法により形成してもよい。

【0076】(第4の実施の形態)上記実施の形態では、低誘電率を有する主絶縁膜の他に、主絶縁膜の下地のバリア絶縁膜を形成する方法に適用があるが、低誘電率を有する主絶縁膜を形成するだけの目的では、成膜中にガス圧を変えなくてもよく、シロキサン結合を有するアルキル化合物と、アセチレン(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)、メチルシクロヘキサン(CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)又はシクロヘキサン(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>)のうち何れかと、酸素含有ガスとを含む成膜ガス、又はシロキサン結合を有するアルキル化合物と、ベンゼン(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)と、酸素含有ガスと、不活性ガスとを含む成膜ガスを用いて、同一のガス圧力を保持したまま、所望の主絶縁膜を成膜することができる。

【0077】図9(a)、(b)を参照して、第4の実施の形態である半導体装置の製造方法について説明する。第3の実施の形態と異なるところは、上下のバリア絶縁膜39a、39cと低誘電率を有する主絶縁膜39bを含む層間絶縁膜39のうち、バリア絶縁膜39a、39cには含まれた、低誘電率を有する主絶縁膜39bにこの発明の製造方法を適用している点である。

【0078】以下に、第4の実施の形態である半導体装置の製造方法について説明する。主絶縁膜39bの成膜条件は以下の通りである。

成膜ガス

HMD SO流量: 50 sccm

N<sub>2</sub>O流量: 200 sccm

CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>流量: 50 sccm

ガス圧力(パラメータ): 0.9 Torr

プラズマ励起条件

下部電極(第1の電極)

低周波電力(周波数380 kHz)(パラメータ): 0 W

上部電極(第2の電極)

高周波電力(周波数13.56 MHz): 250 W

基板加熱条件: 375℃

まず、第2の実施の形態と同様な方法で、基板(被成膜基板)31上に、膜厚約1 μmのPE-CVD SiO<sub>2</sub>膜からなる配線埋込絶縁膜32と、配線埋込絶縁膜32の配線溝に銅膜を主とする配線33b及びTa<sub>2</sub>N膜33aからなる下部配線とを形成する。

【0079】次いで、第3の実施の形態と同様に、HMDSO+N<sub>2</sub>O+NH<sub>3</sub>の成膜ガスを用いたプラズマCVD法により、配線層間絶縁膜39のうち銅膜と接するバリア絶縁膜39aを形成する。バリア絶縁膜39aは低圧絶縁膜39aaと高圧絶縁膜39abからなる。次いで、上記成膜ガスを用いたプラズマCVD法により、バリア絶縁膜39a上に低誘電率を有する主絶縁膜39b及びバリア絶縁膜39cを順次形成し、配線層間絶縁膜39を形成する。

【0080】低誘電率を有する主絶縁膜39bを形成するため、まず、被成膜基板21を成膜装置101のチャンバ1内に導入し、基板保持具3に保持する。続いて、被成膜基板21を加熱し、温度375℃に保持する。HMDSOを流量50sccmで、N<sub>2</sub>Oガスを流量200sccmで、CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>を流量50sccmで、図1に示すプラズマ成膜装置101のチャンバ1内に導入し、圧力を0.9Torrに保持する。次いで、上部電極2に周波数13.56MHzの高周波電力250W(0.3W/cm<sup>2</sup>に相当)を印加する。このとき、下部電極3には低周波電力を印加しない。

【0081】これにより、HMDSOとN<sub>2</sub>OとCH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>がプラズマ化する。この状態を40秒間保持して、膜厚凡そ500nmのPE-CVD SiO<sub>2</sub>膜からなる主絶縁膜39bが形成される。次に、第2の実施の形態と同様に、配線層間絶縁膜39上に配線埋込絶縁膜35と、接続導体36と、上部配線37と、バリア絶縁膜38とを順次形成する。

【0082】以上、第4の実施の形態によりこの発明を詳細に説明したが、この発明の範囲は上記実施の形態に具体的に示した例に限られるものではなく、この発明の要旨を逸脱しない範囲の上記実施の形態の変更はこの発明の範囲に含まれる。第4の実施の形態で用いたHMDSOの代わりに、第1の実施の形態で記載した他のシロキサン結合を有するアルキル化合物でもよいし、メチルシラン(SiH<sub>n</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4-n</sub>: n=0, 1, 2, 3)を用いることができる。メチルシランの種類は第1の実施の形態に示したので、ここでは省略する。

【0083】また、成膜ガスは、ヘリウム(He)、アルゴン(Ar)又は窒素(N<sub>2</sub>)のうち何れかーを含む不活性ガスでもよい。この場合、アセチレン(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)、メチルシクロヘキサン(CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)又はシクロヘキサン(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>)のうち何れかーの代わりに、ベンゼン(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)を用いてもよい。

【0084】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、シロキサン結合を有するアルキル化合物或いはメチルシラン

(SiH<sub>n</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4-n</sub>: n=0, 1, 2, 3)と、N<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>O又はCO<sub>2</sub>のうち何れかーの酸素含有ガスとを少なくとも用いたプラズマCVD法により、ガス圧力を成膜初期に低く(1Torr未満に)して成膜し、残りの成膜を行

なうときにそれより高く(1Torr以上に)して銅膜を主とする配線の間に挟まれる層間絶縁膜或いは銅膜を主とする配線と接するバリア絶縁膜を成膜している。

【0085】ガス圧力を低くすることにより、銅膜を主とする配線との密着性が良い絶縁膜を形成することができる。また、ガス圧を高くすることにより、誘電率の低い絶縁膜を形成することができる。従って、銅膜を主とする配線との密着性が良く、かつ低誘電率を有する層間絶縁膜を形成することが可能となる。

【0086】また、バリア絶縁膜も低周波電力を印加するとともに上記2段階で調整して成膜することにより、銅膜を主とする配線との密着性がさらに良いバリア絶縁膜を形成することが可能となる。また、低誘電率を有する主絶縁膜を形成するだけの目的では、成膜中にガス圧を変えなくてもよく、シロキサン結合を有するアルキル化合物と、アセチレン(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)、メチルシクロヘキサン(CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)又はシクロヘキサン(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>)のうち何れかーと、酸素含有ガスとを含む成膜ガス、又はシロキサン結合を有するアルキル化合物と、ベンゼン(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)と、酸素含有ガスと、不活性ガスとを含む成膜ガスを用いて、同一のガス圧力を保持したまま、所望の主絶縁膜を成膜することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態である半導体装置の製造方法に用いられるプラズマ成膜装置の構成を示す側面図である。

【図2】本発明の第1の実施の形態である低誘電率絶縁膜の成膜ガスのガス圧力に対する剥離強度の関係を示すグラフである。

【図3】本発明の第1の実施の形態である低誘電率絶縁膜の成膜ガスをプラズマ化する際の基板バイアスための低周波電力に対する剥離強度の関係を示すグラフである。

【図4】本発明の第1の実施の形態である低誘電率絶縁膜の成膜ガスのガス圧力に対する膜硬度及びヤング率の関係を示すグラフである。

【図5】本発明の第1の実施の形態である低誘電率絶縁膜の成膜ガスをプラズマ化する際の基板バイアスための低周波電力に対する膜硬度及びヤング率の関係を示すグラフである。

【図6】本発明の第1の実施の形態である低誘電率絶縁膜の成膜ガスをプラズマ化する際の基板バイアスための低周波電力に対する比誘電率の関係を示すグラフである。

【図7】本発明の第1の実施の形態である成膜手順について示す図である。

【図8】(a)、(b)は、本発明の第2の実施の形態である半導体装置及びその製造方法について示す断面図である。

【図9】(a)、(b)は、本発明の第3及び第4の実

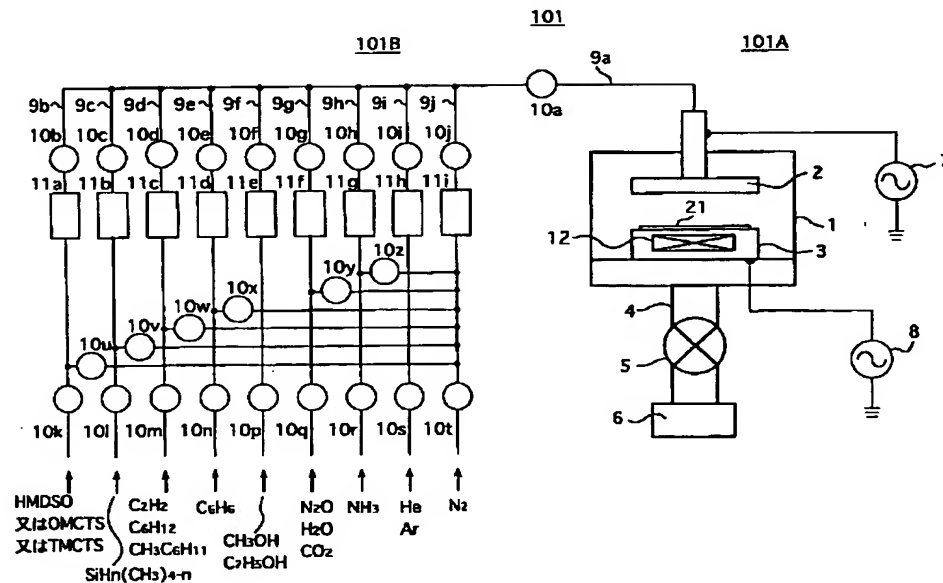
施の形態である半導体装置及びその製造方法について示す断面図である。

【符号の説明】

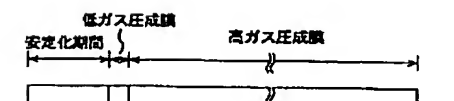
- 1 チャンバ
- 2 上部電極
- 3 下部電極
- 4 排気配管
- 5 バルブ
- 6 排気装置
- 7 高周波電力供給電源 (RF 電源)
- 8 低周波電力供給電源
- 9 a 配管
- 9 b ~ 9 j 分岐配管
- 10 a ~ 10 n, 10 p ~ 10 z 開閉手段
- 11 a ~ 11 i 流量調整手段
- 12 ヒータ
- 21 被成膜基板

- 31 基板
- 32 下部配線埋込絶縁膜 (SiO<sub>2</sub>膜又はSiOCH膜)
- 33 下部配線
- 33 a、36 a、37 a TaN膜
- 33 b、36 b、37 b 銅膜
- 34、39 配線層間絶縁膜
- 34 a、39aa 低圧絶縁膜
- 34 b、39ab 高圧絶縁膜
- 10 35 上部配線埋込絶縁膜 (SiO<sub>2</sub>膜又はSiOCH膜)
- 36 接続導体
- 37 上部配線
- 38、39 a、39 c バリア絶縁膜
- 39 b 主絶縁膜
- 101 A 成膜部
- 101 B 成膜ガス供給部

【図 1】

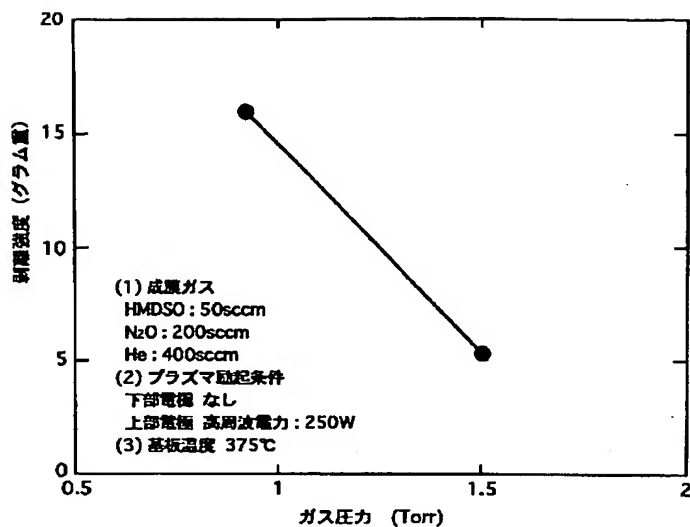


【図 7】

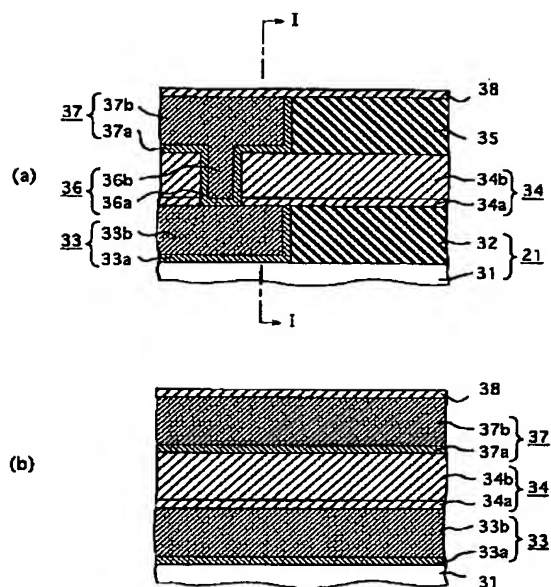




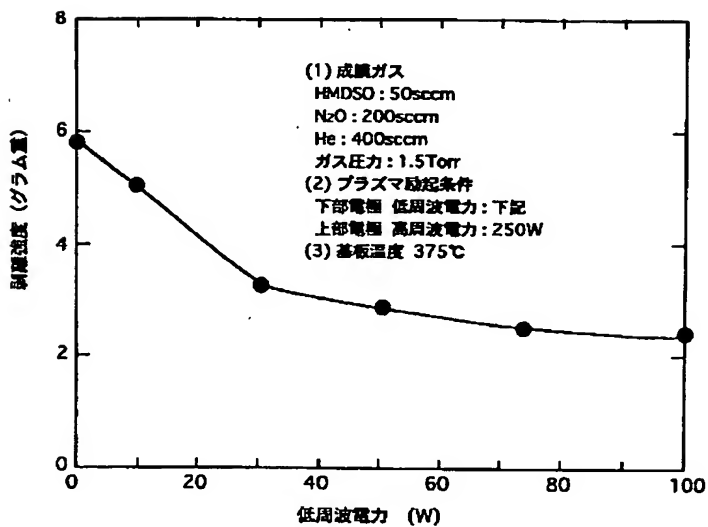
【図2】



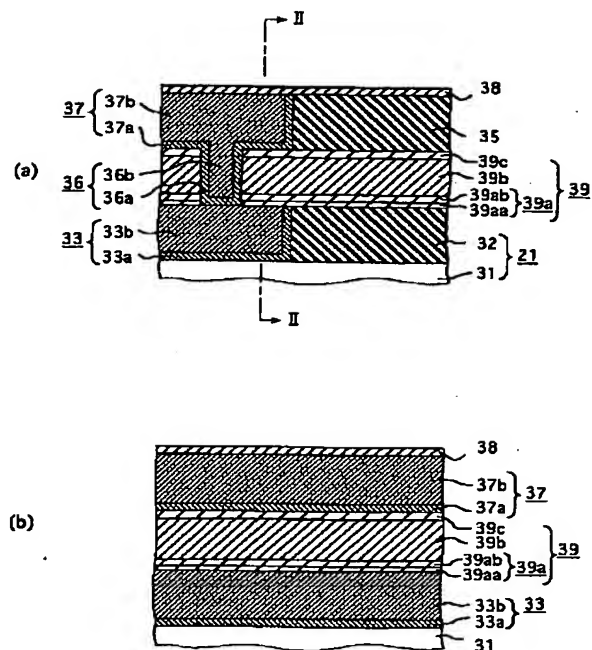
【図8】



【図3】

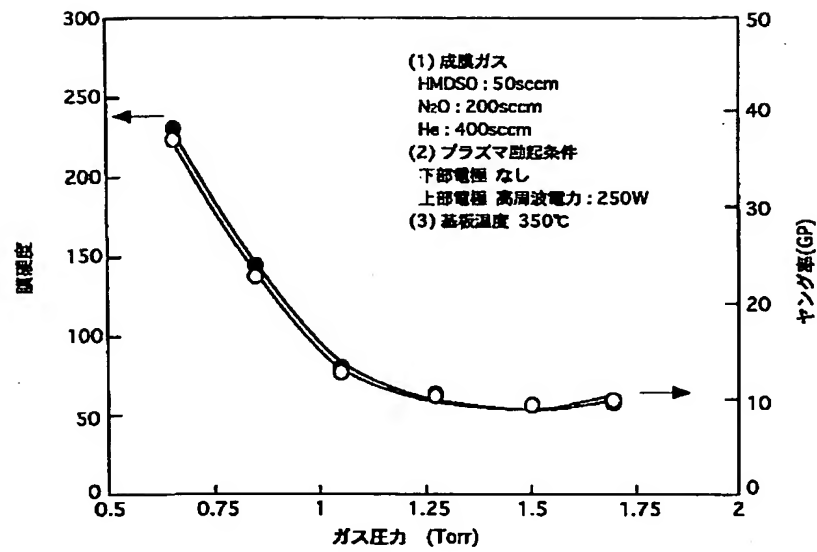


【図9】

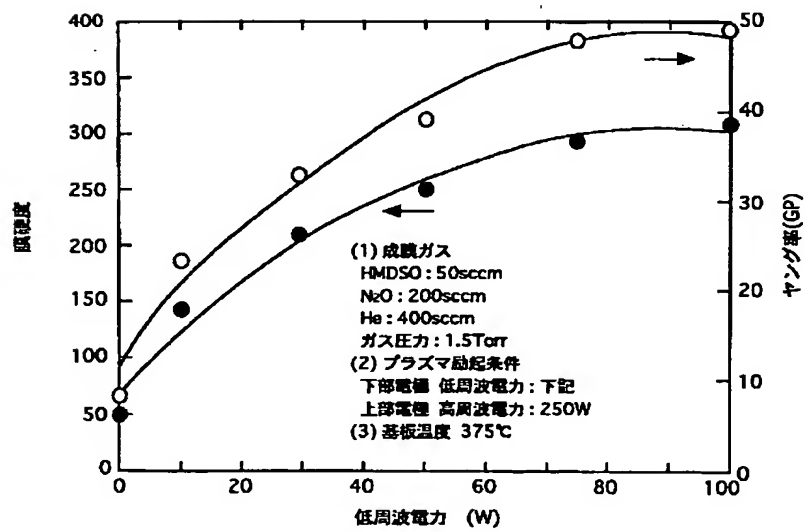




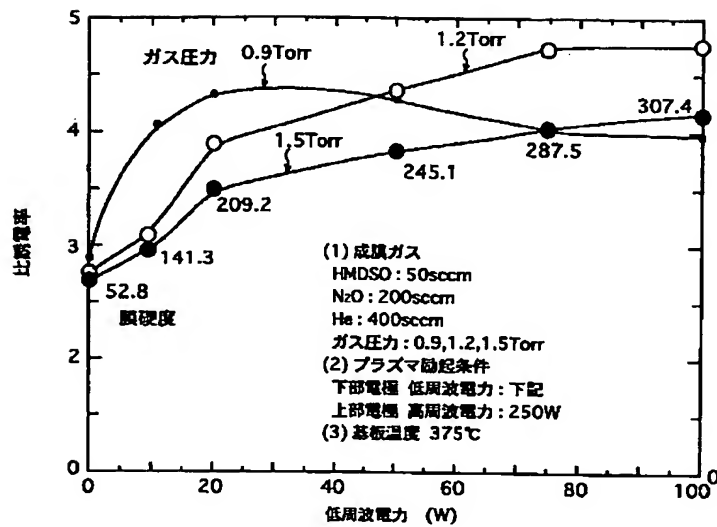
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(72) 発明者 小竹 男一郎  
東京都港区三田 3-11-28 キヤノン販売  
株式会社内

(72) 発明者 猪鹿倉 博志  
東京都港区三田 3-11-28 キヤノン販売  
株式会社内

(72) 発明者 鈴木 智美  
東京都港区三田 3-11-28 キヤノン販売  
株式会社内

(72) 発明者 前田 和夫  
東京都港区港南 2-13-29 株式会社半導  
体プロセス研究所内

F ターム(参考) 4K030 AA01 AA06 AA09 AA13 AA16  
AA18 CA04 CA12 FA03 JA09  
JA18 LA02

5F033 HH11 HH32 JJ11 JJ32 KK11  
KK32 MM02 MM12 MM13 NN06  
NN07 PP15 PP27 QQ48 RR01  
RR08 SS01 SS03 SS15 TT01  
WW00 WW05 WW10 XX14 XX24

5F058 BA10 BD01 BD04 BD06 BF07  
BF26 BF27 BF29 BF30 BF31  
BF37 BF39 BJ02